

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗОВ ФАНТАЗИЙНОГО КРАСНОГО ЦВЕТА

Изобретение относится к области обработки (облагораживания) алмазов для придания им различной цветовой окраски, в частности придания природным алмазам уникального фантазийного красного цвета, и может найти применение в ювелирной промышленности.

- 5 Известен способ получения алмазов красно-желтых и черного оттенков, основанный на принципе цветового наложения, т.е. получение желаемого цвета смешением в образце природного цвета с «нанесенным» путем воздействия потоком электронов в интервале $5 \cdot 10^{15}$ - $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и отжигом при температуре 300-1900°C в течение
10 времени от 30 мин. до нескольких часов, как при атмосферном давлении, так и в сверхвысоком вакууме или с импульсным нагревом. Процесс повторяют неоднократно для получения нужной цветности (RU 2145365 С1, 10.02.2000).

- Современная общепринятая физическая классификация алмазов на
15 типы описана в большом количестве научной литературы (например, Walker John Optical absorption and luminescence in diamond - Reports on Progress Physics, 1979, v.42) и подразделяет алмазы на четыре типа:

- Па- малоазотистые алмазы. Основные классификационные признаки: отсутствие поглощения в инфракрасной области спектра, ярко
20 выраженный край фундаментального поглощения в ультрафиолетовой области спектра при 225 нм. Алмазы этого типа достаточно редки, их содержание не превышает 2% от общей массы природных алмазов;

- Пб- голубые полупроводниковые алмазы. Содержат еще меньше азота, чем алмазы Па. Голубая окраска и полупроводниковые свойства
25 обусловлены примесью бора. Форма вхождения бора - изолированный атом в позиции замещения;

- Ia- наиболее распространенный тип природных алмазов (до 98%), содержащих до 0,3 атомных процентов азота. Наиболее часто

встречаемыми формами вхождения примесного азота являются дефекты А, представляющие собой тесную азотную пару в соседних узлах кристаллической решетки, и дефекты В1, представляющие собой четыре атома азота вокруг вакансии;

- 5 -Ib- наиболее редко (менее 0,2%) встречающиеся в природе алмазы и составляют большинство синтетических алмазов. Содержат изолированные атомы азота (дефекты С) как примесь замещения в количестве до 0,05 атомных процентов (примерно 5 - 6 ppm). Полоса поглощения, связанная с дефектами С, начинается в видимой области, 10 около 500 нм, и усиливается в сторону коротких длин волн, обуславливая желтую окраску алмазов типа Ib.

- Известно, что для придания алмазу различных оттенков красного цвета среди всего многообразия природных алмазов с помощью методов оптической спектроскопии выделяют кристаллы, содержащие часть 15 примесного азота в виде изолированных атомов замещения (дефектов С). По физической классификации алмазов на типы такие кристаллы могут быть отнесены либо к типу Ib, либо к смешанным типам Ia+Ib или Ib+Ia. В работе (Collins A.T. Migration of nitrogen in electron irradiated typed Ib diamond - J. Phys. C: Solid State Phys., 1978, v.11, 10, L417-L422) 20 описаны фундаментальные процессы трансформации дефектов в кристаллической решетке алмаза типа Ib при их облучении потоком высокоэнергетических электронов ($10^{22} \text{ м}^{-2} / 2 \text{ МэВ}$) и последующего отжига в вакууме (800°C, 2 час.). В процессе облучения возникает большое количество первичных радиационных дефектов: вакансий и 25 интерстиций. Последующий высокотемпературный отжиг в вакууме обеспечивает получение устойчивых N-V центров окраски, представляющих собой изолированные атомы азота в позиции замещения с вакансиями в соседних узлах кристаллической решетки. Такие дефекты имеют поглощение в красной области спектра при

длинах волн менее 640 нм (1,945 эВ) и обуславливают различной интенсивности красную окраску кристаллов алмаза.

Известен способ получения пурпурного алмаза на основе синтетического алмаза. (US 4950463 А, 21.08.1990). Согласно данного
5 способа синтетический алмаз типа Ib с содержанием азота в виде дефектов C в диапазоне $8 \cdot 10^{17}$ - $1,4 \cdot 10^{19}$ ат/см³ (или от 4,5 до 80 ppm) облучают потоком электронов в диапазоне $5 \cdot 10^{16}$ - $2 \cdot 10^{18}$ см⁻² при 2-4 МэВ с последующим отжигом в вакууме не менее 10^{-2} Торр при температуре 800-1100°C в течение более 20 час. Получают кристаллы пурпурного
10 алмаза с N-V центрами окраски, имеющими поглощение в диапазоне 500-640 нм при пике 570 нм.

Однако, как установлено из анализа спектров возбуждения люминесценции в работе Винса В.Г. (Спектроскопия оптически активных дефектов в синтетическом алмазе - Автореф.дисс.кан.физ.-
15 мат.наук, Минск, 1989, 21с.), N-V центры поглощают в диапазоне 400-640 нм. И это поглощение в алмазах типа Ib накладывается на поглощение дефектов C, начинающееся и возрастающее при длинах волн менее 500 нм. В итоге суммарный спектр поглощения алмаза типа Ib с N-V центрами лежит в диапазоне длин волн 400-640 нм.

20 Задачей изобретения является создание такого способа получения алмаза фантазийного красного цвета, который позволял бы в кристаллической решетке природного алмаза типа Ia получать устойчивые N-V центры окраски, имеющие поглощение в красной области спектра при длинах волн 400—640 нм.

25 Для этого используют кристаллы природного алмаза типа Ia и в его кристаллической решетке формируют изолированные атомы азота в позиции замещения-дефекты C, облучают высокоэнергетическим потоком электронов и подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме. При этом природный алмаз типа Ia содержит примесь азота в

· в виде дефектов А или является высокоазотистым и содержит примесь азота в виде дефектов А или В1 с концентрацией более 800 ppm.

Природный алмаз типа Ia, содержащий примесь азота в виде дефектов А, предварительно подвергают в аппарате высокого давления
5 высокотемпературному отжигу при температуре более 2150°C и стабилизирующем давлении 6,0 - 7,0 ГПа (так называемой НРНТ-обработке), затем облучают высокоэнергетическим потоком электронов $5 \times 10^{15} - 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, предпочтительно 10^{18} см^{-2} , при 2 - 4 МэВ и подвергают высокотемпературному отжигу в вакууме при температуре
10 не менее 1100°C.

Природный высокоазотистый алмаз типа Ia, содержащий примесь азота в виде дефектов А или В1 с концентрацией более 800 ppm, обрабатывают высокоэнергетическим потоком частиц, например электронов, с дозой облучения более 10^{19} см^{-2} и подвергают
15 высокотемпературному отжигу в вакууме при температуре не менее 1100°C.

Наши экспериментальные данные указывают, что при НРНТ-обработке природного алмаза типа Ia, содержащего примесь азота в виде дефектов А (пара азота в соседних узлах кристаллической решетки), при
20 температуре более 2150°C имеет место диссоциация примерно 15-20% дефектов А с образованием, наряду с другими дефектами, дефектов С в концентрации не менее 10 ppm. Как показали предшествующие исследования, приведенные в работе Винса В.Г. (Изменение цвета коричневых природных алмазов под действием высоких давлений и
25 температур - Записки Всероссийского Минералогического общества, 2002, 4, стр.112-119), при более низких температурах НРНТ-обработки (менее 2150°C) диссоциация дефектов А и, соответственно, образование дефектов С не происходит. Дефектов С, образующихся при температурах НРНТ-обработки более 2150°C, вполне достаточно, чтобы

в ходе последующего за HPHT-обработкой облучением потоком электронов и высокотемпературным отжигом алмазов в вакууме, образовались устойчивые N-V центры окраски, имеющие поглощение в красной области спектра при длинах волн 400-640 нм и обеспечивающие алмазу различные оттенки фантазийного красного цвета.

Механизм появления в кристаллической решетке алмаза дефектов С при облучении природного высокоазотистого алмаза типа Ia, содержащего примесь азота в виде дефектов А (пара азота в соседних узлах кристаллической решетки) или В1(четыре атома азота вокруг вакансии) с концентрацией более 800 ppm, большими дозами высокоэнергетических частиц, например электронов, связан со смещением атомов азота, входящих в состав дефектов А и В1, в межузельное положение. В процессе последующего за облучением высокотемпературного отжига межузельные атомы азота аннигилируют с вакансиями, образуя изолированные атомы азота в позиции замещения, т.е. дефекты С. Также наблюдалось поглощение в узкой полоске 1346 см⁻¹, обусловленное дефектами С. То есть, в кристаллической решетке алмаза, наряду с междоузельными атомами азота появляются и изолированные атомы азота в позиции замещения - дефекты С. Концентрация дефектов С составляет при этом около 5 ppm. Затем, образовавшиеся таким образом, дефекты С захватывают вакансии, образуя устойчивые N-V центры окраски, имеющие поглощение в красной области спектра при длинах волн не более 640 нм и обеспечивающие алмазу различные оттенки фантазийного красного цвета.

Все изменения в наборе и концентрации оптически активных дефектов, таких как: А, В1, С, N3, НЗ и N-V центры окраски, в кристаллической решетке алмаза определялись по интенсивности соответствующих полос поглощения в инфракрасной, видимой и

ультрафиолетовой областях спектра.

Примеры способа получения алмазов фантазийного красного цвета.

Пример 1. Используют кристалл природного алмаза, массой 1,84 карата, изначально содержащий примесный азот в форме дефектов А с концентрацией 92 ppm, и дефектов В1 с концентрацией 258 ppm. В спектрах инфракрасного поглощения также наблюдались полосы 1370см^{-1} и 1430см^{-1} , обусловленные "плейтелитсами" и узкая линия 3107см^{-1} , обусловленная примесными водородными дефектами. В видимом диапазоне спектра, при длинах волн менее 650 нм, наблюдался монотонный рост поглощения в сторону коротких длин волн. Наблюдались слабые системы поглощения 415 нм и 503 нм, обусловленные дефектами N3 и H3. По виду спектров поглощения и набору примесных дефектов, кристалл однозначно соответствовал алмазам типа Ia. Алмаз подвергают HPHT-обработке в аппарате высокого давления при температуре 2150°C и давлении 7 ГПа в течение 10 минут. В ходе HPHT-обработки концентрация дефектов А уменьшилась до 71 ppm, концентрация дефектов В1 осталась на прежнем уровне и образовалось около 20 ppm дефектов С. Интенсивность поглощения, связанного с "плейтелитсами", уменьшилась в три раза. Поглощения, связанного с примесным водородом, больше не наблюдалось. В видимом диапазоне спектра наблюдался рост поглощения при длинах волн менее 550 нм. Край пропускания находился при 423 нм. В спектрах присутствовали системы: 503 нм - очень слабой интенсивности и 990 нм в ближней инфракрасной области. Цвет кристалла после HPHT-обработки стал зеленовато-желтым. По набору примесных дефектов кристалл уже определялся как алмаз смешанного Ia+Ib типа. Затем кристалл облучают электронами энергией 3,0 МэВ и дозой 10^{18}см^{-2} . Облучение с такими

параметрами создает в кристаллической решетке алмаза около 10 ppm вакансий, что совпадает с данными полученными на синтетических алмазах, приведенным в работе Винса В.Г. (Изменение цвета синтетических алмазов вследствие облучения быстрыми электронами и последующего отжига) - Вестник Геммологии, 2002, 2(5), с.19-33). Цвет кристалла после облучения был непрозрачный темно-зеленый. Затем алмаз помещают в вакуумированную кварцевую ампулу, в которой его отжигают в течение 24 часов при температуре 1100°C. В процессе отжига, за счет миграции вакансий и их захвата изолированными атомами азота, в кристалле образовалось от 1,5 до 2,0 ppm N-V центров окраски. Поглощение N-V центров окраски, наблюдаемое при длинах волн менее 640 нм, с максимумом при 570 нм, накладывается на исходное (до облучения быстрыми электронами и последующего отжига) поглощение с краем пропускания при 423 нм, что обуславливает конечный цвет кристалла алмаза, который определяется как интенсивный фантазийный пурпурно-красный.

Пример 2. Используют кристалл природного алмаза массой 2,948 карата, содержащий дефекты А, с концентрацией, не позволявших записать спектры инфракрасного поглощения. От него отпиливают образец массой 0,236 карат, и из этого образца изготавливают две плоскопараллельные пластинки толщиной 0,2 и 0,3 мм. Концентрация дефектов А в обеих пластинках составила около 800 ppm. В спектрах инфракрасного поглощения наблюдалась одна система полос, с наиболее интенсивной полосой 1282 см^{-1} , характерной для алмазов типа Ia, содержащих дефекты А. Край поглощения находился в ультрафиолетовой области спектра при 300 нм. Поглощение в видимом диапазоне отсутствовало. Затем обе пластинки облучают потоком высокоэнергетичных электронов ($3,0\text{ МэВ}$, 10^{19} см^{-2}). В процессе облучения пластинки стали полностью черного непрозрачного цвета.

После облучения пластинки отжигают в вакуумированной кварцевой ампуле при температуре около 1100°C в течение 24 часов. Отжиг восстановил прозрачность обеих пластинок, придав им интенсивный фантазийный фиолетово-красный цвет. В спектрах инфракрасного поглощения, помимо системы полос, связанной с дефектами А, 5 наблюдалось поглощение в полосе 1450 см⁻¹, которая связывается с проявлением в спектрах одиночного междоузельного атома азота, что описано и для кристаллов синтетического алмаза в работе Малооголовец В.Г. (Изучение примесного состава и реальной структуры синтетических 10 алмазов спектроскопическими методами) - Автореферат диссертации к.ф.-м.н., Киев, ИПМ АН УССР, 1979, 21 с.). Также наблюдалось поглощение в узкой полосе 1346 см⁻¹, обусловленное дефектами С. То есть, в кристаллической решетке алмаза, наряду с междоузельными атомами азота появились и изолированные атомы азота в позиции 15 замещения (дефекты С). Концентрация дефектов С составила при этом около 5 ppm и в видимом диапазоне спектра появилась интенсивная система поглощения 640 нм, свидетельствующая об образовании N-V центров окраски. После окрашивания обеих пластинок в красный цвет, аналогичные технологические процедуры были сделаны и с оставшимся 20 большим образцом алмаза массой 2,712 карата. Он также изменил свой цвет с первоначально прозрачного на интенсивный фантазийный фиолетово-красный.

Таким образом, предлагаемый способ может найти применение для 25 получения алмазов фантазийного красного цвета, пригодных для изготовления бриллиантов. По данному способу можно обрабатывать (облагораживать) все природные алмазы типа Ia, не содержащие в исходном состоянии примесь азота в форме дефектов С, но имеющие в любых концентрациях примесь азота в виде дефектов А и/или В1.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения алмазов фантазийного красного цвета с устойчивыми N-V центрами окраски, поглощающими в диапазоне длин волн 400-640 нм, путем облучения потоком электронов и отжига при температуре не менее 1100°C в вакууме, отличающийся тем, что

5 используют природный алмаз типа Ia и в его кристаллической решетке формируют изолированные атомы азота в позиции замещения -дефекты C - путем высокотемпературной обработки в аппарате высокого давления при температуре более 2150°C при стабилизирующем давлении 6,0-7,0 ГПа, осуществляемого перед облучением

10 высокоэнергетическим потоком электронов с дозой $5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при 2-4 МэВ при использовании алмазов, содержащих дефекты A, или путем облучения высокоэнергетическим потоком электронов с дозой облучения более 10^{19} см^{-2} при использовании высокоазотистых природных алмазов, содержащих более 800 ppm примесей азота в виде

15 дефектов A или B1.